

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-24275

(43)公開日 平成9年(1997)1月28日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
B 01 J 23/34			B 01 J 23/34	Z
37/16			37/16	
C 07 C 231/06		9547-4H	C 07 C 231/06	
235/06		9547-4H	235/06	
// C 07 B 61/00	300		C 07 B 61/00	300
			審査請求 未請求 請求項の数9 FD (全8頁)	

(21)出願番号 特願平7-200591

(22)出願日 平成7年(1995)7月12日

(71)出願人 000002901

ダイセル化学工業株式会社

大阪府堺市鉄砲町1番地

(72)発明者 三木 恵子

兵庫県姫路市飾磨区中島796

(72)発明者 松岡 一之

奈良県北葛城郡上牧町米山台3-4-16

(74)代理人 弁理士 鍾田 充生 (外1名)

(54)【発明の名称】 二酸化マンガン触媒の製造方法およびカルボン酸アミドの製造方法

(57)【要約】

【課題】 高い触媒活性を有する二酸化マンガン触媒を用いて、ニトリルを水和することにより、高い選択率でカルボン酸アミドを製造する。

【解決手段】 過マンガン酸塩を、酸性条件下、多価カルボン酸又はその誘導体で還元処理する際、過マンガン酸塩1モルに対して水溶性多価カルボン酸又はその塩0.5~5モルを用いて温度5~80°Cで処理することにより、二酸化マンガンを得る。多価カルボン酸にはシウ酸などの水溶性脂肪族多価カルボン酸が含まれる。二酸化マンガン触媒の存在下、ニトリルを水和することにより、カルボン酸アミドを高い収率及び選択率で得ることができる。前記ニトリルには、例えば、ラクトニトリル、2-ヒドロキシ-4-メチルチオブタニニトリルなどのα-シアノヒドリン化合物などが含まれる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 過マンガン酸塩を多価カルボン酸又はその塩で還元処理し、二酸化マンガンを生成させる方法であって、過マンガン酸塩1モルに対して水溶性多価カルボン酸又はその誘導体0.5~1.0モルを用いて処理する二酸化マンガン触媒の製造方法。

【請求項2】 酸性条件下で処理する請求項1記載の二酸化マンガン触媒の製造方法。

【請求項3】 多価カルボン酸が水溶性脂肪族多価カルボン酸である請求項1記載の二酸化マンガン触媒の製造方法。

【請求項4】 水溶性脂肪族多価カルボン酸がシウ酸である請求項1記載の二酸化マンガン触媒の製造方法。

【請求項5】 濃度0.2~8モル/Lの過マンガン酸塩の水溶液と、濃度0.2~8モル/Lの多価カルボン酸又はその誘導体の水溶液とを用いる請求項1記載の二酸化マンガン触媒の製造方法。

【請求項6】 濃度0.2~5モル/Lの過マンガン酸アルカリ金属塩の水溶液と、濃度0.2~5モル/Lの水溶性脂肪族多価カルボン酸又はその塩の水溶液とを、過マンガン酸アルカリ金属塩に対する水溶性脂肪族多価カルボン酸又はその塩のモル比0.5~5で用い、温度5~80°Cで反応させる二酸化マンガン触媒の製造方法。

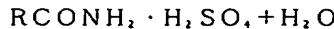
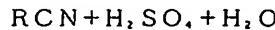
【請求項7】 請求項1~6のいずれかの項に記載の触媒の存在下、ニトリルを水和するカルボン酸アミドの製造方法。

【請求項8】 ニトリルがシアヒドリン化合物である請求項7記載のカルボン酸アミドの製造方法。

【請求項9】 シアヒドリン化合物が、一般式(I)【化1】



*



一方、二酸化マンガンがニトリル水和反応に対して優れた触媒活性を示すことは、例えば、Bull. Chem. Jpn., 59, 2983~2989 (1986年)、及びChemistry Letters, 183~186 (1982年)に記載されている。これらの文献には、二酸化マンガンの触媒活性が調製法により異なり、電解マンガンよりも触媒活性が低いと記載されている。また、特開昭63-57535号公報には、二酸化マンガンの調製は一般的に難しく、得られた二酸化マンガンの触媒活性がバッチ毎に異なるため、再現性のある触媒活性の二酸化マンガン触媒を調製するには特別の熟練を必要とすることが記載されている。

【0005】二酸化マンガンは種々の方法で調製されている。例えば、特開昭55-222号公報には、ツアイ

* [式中R¹、R²は、同一又は異なって、水素原子又は置換基を有してもよい炭化水素基を示し、R¹とR²は隣接する炭素原子と共に環を形成してもよい。但し、R¹とR²は同時に水素原子ではない]で表されるα-シアヒドリン化合物である請求項8記載のカルボン酸アミドの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水和反応によりニトリルから対応するカルボン酸アミドを製造する上で有用な二酸化マンガン触媒の製造方法、およびそれを用いたカルボン酸アミドの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ニトリルの水和反応により対応するカルボン酸アミドを製造することができる。この水和反応は、例えば、アクリロニトリルからアクリルアミドを製造する方法、シアヒドリン化合物からヒドロキシカルボン酸アミドを経由して、ヒドロキシカルボン酸、ヒドロキシカルボン酸エステル又は不飽和カルボン酸エステルなどを製造する方法に利用できる重要な反応である。

【0003】ニトリルの水和反応を利用してカルボン酸を製造する方法として、硫酸触媒の存在下、ニトリルの水和により生成するカルボン酸アミドを経由してカルボン酸を製造する方法(硫酸法)が知られている。しかし、この硫酸法では、下記式(1)に示されるように、重硫酸アンモニウムが副生するため、その副生物の処理設備を必要とする。そのため、硫酸法では高い作業効率で経済的にカルボン酸を製造するのが困難である。従って、硫酸触媒を用いることなく、ニトリルの水和によるカルボン酸アミドの製造方法を開発することが望まれている。

【0004】



トシュリフト・フェア・アノルガニッシュ・ウント・アルゲマイネ・ケミー (Zeitschrift fur anorganische und allgemeine Chemie)、309、1~36及び121

40 ~150 (1961年)に記載の方法に従い、中性~アルカリ性条件下、20~100°Cで7価のマンガンを還元して二酸化マンガンを得る方法が記載されている。米国特許第3366639号明細書には、等量の硫酸マンガンと過マンガン酸カリウムとを、小過剰の水酸化ナトリウムの存在下、80°Cに加熱する方法が開示されている。また、特開昭55-87749号公報には、硝酸マンガンの熱分解による二酸化マンガンの製造法、特開昭55-98146号公報には、炭酸マンガンの熱分解による二酸化マンガンの製造法が開示されている。さらに、特開平3-68447号公報には、過マンガン酸塩

と2価のマンガン化合物とを酸性水溶液中、60～150°Cで反応させる方法が開示されている。

【0006】しかし、これらの方法でも、ニトリル水和反応に対して高い触媒活性および選択性を有する二酸化マンガン触媒を再現性よく得ることは困難である。また、ニトリル水和反応に対する触媒活性及び反応選択性も工業的観点からすると未だ十分でない。

【0007】さらに、特開平6-269666号公報には、過マンガン酸塩をヒドラジン類又はヒドロキシカルボン酸で還元する方法が開示されている。この文献には、比較例として過マンガン酸塩1モルをシュウ酸0.26モルで還元する方法が記載され、この方法で得られた二酸化マンガンは、ヒドラジン類で還元した二酸化マンガン触媒よりも活性が低い。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、ニトリル水和反応に対して高い触媒活性を有する二酸化マンガン触媒を再現性よく製造できる方法を提供することにある。本発明の他の目的は、ニトリル水和反応に対して高い触媒活性を有し、高い選択性でカルボン酸アミドを製造できる二酸化マンガン触媒の製造方法を提供することにある。本発明のさらに他の目的は、ニトリルから対応するカルボン酸アミドを高い収率及び選択性で製造できる方法を提供することにある。本発明の別の目的は、硫酸触媒を用いることなく、ニトリルの水和によりカルボン酸アミドを製造できる方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、過マンガン酸塩をシュウ酸などの多価カルボン酸又はその塩で還元する方法に着目して、ニトリル水和用二酸化マンガン触媒の調製方法について鋭意検討した結果、過マンガン酸塩を多価カルボン酸又はその塩により還元処理する際、多価カルボン酸又はその塩を特定の反応条件下で使用すると、ニトリル水和反応において高い触媒活性および選択性を有する二酸化マンガン触媒が再現性よく得られることを見いだし、本発明を完成した。

【0010】すなわち、本発明の製造方法では、過マンガン酸塩を多価カルボン酸又はその塩で還元処理し、二酸化マンガンを生成させる方法であって、過マンガン酸塩1モルに対して水溶性多価カルボン酸又はその誘導体0.5～10モルを用いて処理することにより、二酸化マンガン触媒を製造する。この方法において、還元処理は、酸性条件下で行うことができる。また、多価カルボン酸にはシュウ酸などの水溶性脂肪族多価カルボン酸などが含まれる。前記過マンガン酸塩は、濃度0.2～8モル/Lの水溶液として、多価カルボン酸又はその誘導体は、濃度0.2～8モル/Lの水溶液として用いることができる。本発明の方法には、例えば、濃度0.2～5モル/Lの過マンガン酸アルカリ金属塩の水溶液と、

濃度0.2～5モル/Lの水溶性脂肪族多価カルボン酸又はその塩の水溶液とを、過マンガン酸アルカリ金属塩に対する水溶性脂肪族多価カルボン酸又はその塩のモル比0.5～5で用い、温度5～80°Cで反応させることにより、二酸化マンガン触媒を製造する方法も含まれる。

【0011】前記二酸化マンガン触媒はニトリル水和用触媒として適している。そのため、本発明の製造方法では、前記二酸化マンガン触媒の存在下、ニトリルを水和することにより、カルボン酸アミドを製造する。この方法において、ニトリルはシアニヒドリン化合物であってもよい。なお、本明細書中、「二酸化マンガン触媒」とは、 α 型、 β 型、 γ 型、 δ 型などの結晶構造を問わず、化学量論的に $MnO_2 \sim MnO_1$ 程度の範囲にある二酸化マンガン触媒を意味する。

【0012】

【発明の実施の形態】以下に、本発明を詳細に説明する。前記過マンガン酸塩には、例えば、過マンガン酸リチウム、過マンガン酸ナトリウム、過マンガン酸カリウムなどのアルカリ金属塩；過マンガン酸マグネシウム、過マンガン酸カルシウム、過マンガン酸ストロンチウム、過マンガン酸バリウムなどのアルカリ土類金属塩；過マンガン酸アンモニウムなどが含まれる。これらの過マンガン酸塩は水和物であってもよい。これらの過マンガン酸塩は単独で又は2種類以上組み合わせて用いてよい。

【0013】好ましい過マンガン酸塩には水溶性過マンガン酸塩が含まれる。特に、水溶性過マンガン酸塩であって、しかも生成する二酸化マンガンと還元処理に伴って生成する副生物（金属水酸化物など）とを容易に分離できる水溶性過マンガン酸塩、例えば、過マンガン酸カリウム、過マンガン酸ナトリウム、過マンガン酸リチウムなどのアルカリ金属塩などが好ましい。

【0014】本発明では、前記過マンガン酸塩を還元処理するための還元剤として水溶性の多価カルボン酸又はその誘導体を用いる。前記過マンガン酸塩を還元処理するための多価カルボン酸としては、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、無水コハク酸、グルタル酸、無水グルタル酸、アジピン酸などの炭素数2～6程度の脂肪族飽和多価カルボン酸；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などの脂肪族不飽和多価カルボン酸；シクロヘキサン-1,4-ジカルボン酸、テトラヒドロフタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水ヘット酸、無水ハイミック酸などの脂環式多価カルボン酸；フタル酸、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸などの芳香族多価カルボン酸が挙げられる。これらの多価カルボン酸は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。なお、前記多価カルボン酸のうち水不溶性又は難溶性多価カルボン酸（例えば、グルタル酸、アジピン酸、イタコン酸などの

脂肪族多価カルボン酸、脂環式多価カルボン酸や芳香族多価カルボン酸)は、後述する塩として使用することにより水溶性多価カルボン酸塩として使用することができる。

【0015】好ましい多価カルボン酸には、水溶性多価カルボン酸、特に水溶性脂肪族多価カルボン酸が含まれる。水溶性脂肪族多価カルボン酸は不飽和多価カルボン酸(例えば、マレイン酸など)などであってもよいが、水溶性飽和脂肪族多価カルボン酸、(例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、無水コハク酸など)を用いる場合が多い。特に好ましい多価カルボン酸にはシュウ酸などの炭素数2~4程度の飽和脂肪族ジカルボン酸が含まれる。

【0016】多価カルボン酸の誘導体には、還元処理工程で多価カルボン酸を生成させる種々の化合物、特に多価カルボン酸の塩や低級アルキルエステルなどが含まれる。前記多価カルボン酸の塩としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属塩、カルシウム、マグネシウムなどのアルカリ土類金属塩、アンモニウム塩などの無機塩基との塩、ジメチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ビリジン、モルホリンなどの有機アミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアルカノールアミンなどの有機塩基との塩などが挙げられ、低級アルキルエステルとしては、例えば、メチルエステル、エチルエステルなどのC₁、アルキルエステル(特にC₁~2、アルキルエステル)が挙げられる。低級アルキルエステルは、多価カルボン酸のモノアルキルエステルなどのように半エステルであってもよい。これらの多価カルボン酸の誘導体は一種又は二種以上混合して使用でき、遊離の前記多価カルボン酸と併用してもよい。好ましい多価カルボン酸の誘導体には、水溶性の多価カルボン酸誘導体(例えば、多価カルボン酸塩や多価カルボン酸メチルエ斯特など)、特に水不溶物を生成させることのない多価カルボン酸塩(例えば、アルカリ金属塩、有機塩基との塩など)が含まれる。

【0017】特に好ましい多価カルボン酸又はその誘導体には、シュウ酸又はその誘導体[例えば、無水シュウ酸、シュウ酸二水和物、アンモニウム塩(例えば、シュウ酸アンモニウム、シュウ酸水素アンモニウムなど)、アルカリ金属塩(例えば、シュウ酸リチウム、シュウ酸水素リチウム、シュウ酸カリウム、シュウ酸水素カリウム、シュウ酸ナトリウム、シュウ酸水素ナトリウムなど)、有機塩基との塩(例えば、ジメチルアミン、ジエチルアミン、エタノールアミンなどのアミンとの塩)、水溶性低級アルキルエ斯特(例えば、シュウ酸ジメチルなど)]が含まれる。シュウ酸又はその誘導体は、シュウ酸又はその水和物、シュウ酸塩として使用する場合が多い。

【0018】過マンガン酸塩と、多価カルボン酸又はそ

の誘導体は、それぞれ、通常、水溶液として使用される。水溶液中の前記成分の濃度は、前記成分が溶解可能な範囲でできるだけ高濃度であるのが好ましい。水溶液中の過マンガン酸塩の濃度および多価カルボン酸又はその誘導体の濃度は、生成する二酸化マンガンの活性、作業性などを損なわない範囲で選択でき、例えば、それぞれ、0.2~8モル/L(例えば、0.2~5モル/L)、好ましくは0.2~3モル/L、さらに好ましくは0.3~1.5モル/L程度である。水溶液中の過マンガン酸塩の濃度、多価カルボン酸又はその塩の濃度が0.2モル/L未満であると、生成する二酸化マンガンの比表面積が減少し、活性が低下する場合がある。

【0019】本発明の特色は、過マンガン酸塩に対して比較的多くの多価カルボン酸を使用し、ニトリル水和反応における触媒活性および選択率の高いニトリル水和用二酸化マンガン触媒を生成させる点にある。すなわち、多価カルボン酸の使用量は、過マンガン酸塩1モルに対して0.5モル以上(例えば、0.5~10モル)、好ましくは0.6~5モル(例えば、0.6~4モル)、20さらに好ましくは0.8~3モル(例えば、0.8~1.5モル)程度であり、0.5~5モル程度である場合が多い。過マンガン酸塩1モルに対する多価カルボン酸の使用量が0.5モル未満であると、還元反応が円滑に進行しないためか、二酸化マンガンの収率および触媒活性が大きく低下する。なお、多価カルボン酸の使用量が過剰である場合、還元反応が過度に進行し、2価の酸化マンガンが生成し活性が低下する場合がある。

【0020】過マンガン酸塩の還元処理において、前記多価カルボン酸又はその塩と共に2価のマンガン塩を併用してもよい。2価のマンガン塩を併用することにより、多価カルボン酸の使用量を低減できる。前記2価のマンガン塩には、例えば、硫酸マンガン、硝酸マンガン、塩化マンガン、リン酸マンガン、炭酸マンガンなどの無機酸塩；酢酸マンガン、シアン酸マンガン、チオシアン酸マンガン、スルホン酸マンガンなどの有機酸塩が含まれる。これら2価のマンガン塩は水和物であってもよい。2価のマンガン塩は一種又は二種以上混合して使用できる。好ましい2価のマンガン塩には、硫酸マンガン、硝酸マンガン、塩化マンガンなどの無機酸塩及びこれらの水和物が含まれる。2価のマンガン塩の使用量は、過マンガン酸塩の還元反応が損なわれない範囲で選択でき、例えば、過マンガン酸塩1モルに対して0.01~10モル、好ましくは0.05~5モル程度である。

【0021】過マンガン酸塩の還元処理は、通常、液相系で行われる。溶媒としては、通常、水性媒体、特に水が用いられる。過マンガン酸塩と多価カルボン酸又はその誘導体との反応(還元処理)は、酸性~塩基性の広い範囲で行なうことができるが、塩基性領域で二酸化マンガンを生成させると、触媒活性が低下し易い。そのた

め、前記還元処理は、酸性～中性領域（例えばpH 8以下）、特にpH 4以下の酸性領域（例えばpH 2以下の強酸性領域）で行なうのが好ましい。酸性条件下で還元処理する場合、通常、酸（例えば、硫酸、硝酸、塩酸、リン酸などの無機酸；酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、プロピオノ酸、メタヌルホン酸、p-トルエンスルホン酸などの有機酸）を用い、酸性領域に液性を調整される。好ましい酸には、無機酸（鉛酸）、特に硫酸などが含まれる。

【0022】過マンガン酸塩と多価カルボン酸又はその誘導体との反応（還元処理）は、反応効率、生成する二酸化マンガンの活性を損なわない温度範囲で行なうことができ、例えば、処理温度5～80°C、好ましくは15～75°C（例えば、20～70°C）程度で行なうことができる。反応温度が5°C未満では反応性の低下とともに還元処理に長時間を要し、80°Cを越えると、還元反応の過度の進行によるためか、2価の酸化マンガンが副生したり、表面積が減少して二酸化マンガンの触媒活性が低下しやすい。反応時間は、例えば、5分～20時間程度の範囲から適切に選択できる。

【0023】反応終了後、触媒を安定化させるため、熟成するのが好ましい。この熟成は、反応温度よりも若干高い温度で、数分～数時間行なうことができる。熟成は、例えば、10～150°C（好ましくは50～120°C）程度の温度で10分～12時間程度行なうことができる。生成した二酸化マンガン触媒は、濾過などの方法により反応混合液から分離したり、水洗、乾燥して精製して、ニトリル水和反応に使用してもよい。

【0024】このようにして得られた二酸化マンガン触媒は、ニトリルの水和により対応するカルボン酸アミドを製造するためのニトリル水和用触媒として好適である。本発明のカルボン酸アミドの製造方法において、反応成分として用いるニトリルは特に制限されず、広い範囲の化合物から選択できる。代表的なニトリルは、式RCN又はRCO CNで表わすことができる（式中、Rは脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基又は複素環基を示し、これらの基はさらに置換基を有してもよい）。ニトリルにはポリニトリル類も含まれる。すなわち、前記脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基又は複素環基は一価の基に限らず、二価以上の多価基であってもよい。

【0025】前記脂肪族炭化水素基には、飽和炭化水素基及び不飽和炭化水素基、例えば、メチル、エチル、ブロビル、イソブロビル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ベンチル、ヘキシル、オクチル、デシルなどの炭素数1～12（好ましくは1～6）程度のアルキル基；ビニル、アリル、1-ブロベニル、イソブロベニル、2-ブテニルなどの炭素数2～12程度のアルケニル基；エチニル、2-ブロビニルなどの炭素数2～12程度のアルキニル基；及び炭素数2～12程度のア

ルキレン基などが含まれる。

【0026】脂環式炭化水素基には、例えば、シクロブロビル、シクロブチル、シクロベンチル、シクロヘキシル、シクロオクチルなどの炭素数3～10程度のシクロアルキル基やこれらに対応するシクロアルキレン基などが含まれ、芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル、ナフチルなどの炭素数6～14程度のアリール基やこれらに対応するアリーレン基などが例示できる。

【0027】複素環基としては、例えば、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子から選択された少なくとも1つの原子をヘテロ原子として含む複素環基が含まれる。複素環基は、芳香族性複素環基、非芳香族性複素環基、縮合複素環基のいずれであってもよい。複素環基としては、例えば、フリル、チエニル、ピロリル、ピロリジニル、ピリジル、ピラジニル、ピリミジニル、ピリダジニル、ベリジノ、モルホリノ、モルホリニル、キノリル基などが例示できる。

【0028】前記Rで示されるこれらの基は、その種類に応じて、さらに、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、メルカブト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、カルボキシル基、エステル基、アシル基、アミノ基、モノまたはジ置換アミノ基、ニトロ基などの置換基を有していてもよい。置換基の個数は、例えば、1～4程度である。

【0029】脂肪族ニトリルには、例えば、炭素数2～6の飽和又は不飽和ニトリル（アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、イソブチロニトリル、バレニトリル、イソバレロニトリルなどの飽和モノニトリル類；マロニトリル、アジボニトリルなどの飽和ジニトリル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、シアノ化アリル、クロトンニトリルなどの不飽和ニトリル類）などが含まれる。脂肪族ニトリルには、ビルボニトリルなどのRCOCN（Rは前記と同じ）で表わされる化合物も含まれる。

【0030】脂環式ニトリルには、例えば、炭素数4～10のニトリル（シクロヘキサンカルボニトリル、シクロヘキサンカルボニトリルなど）などが含まれる。芳香族ニトリルには、例えば、ベンゾニトリル、o-、m-及びp-クロロベンゾニトリル、o-、m-及びp-フルオロベンゾニトリル、o-、m-及びp-ニトロベンゾニトリル、o-、m-及びp-トルベンゾニトリル、2,4-ジクロロベンゾニトリル、アニソニトリル、 α -ナフトニトリル、 β -ナフトニトリルなどの芳香族モノニトリル；フタロニトリル、イソフタロニトリル、テレフタロニトリルなどの芳香族ジニトリルなどが含まれる。芳香族ニトリルには、例えば、フェニルアセトニトリル、p-ヒドロキシフェニルアセトニトリル、p-メトキシフェニルアセトニトリルなどのアラルキル基を有するニトリルも含まれる。

【0031】複素環式ニトリルには、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子から選択された少なくとも1つの原子をヘテロ原子として含む5又は6員環を含む複素環基を有するニトリル化合物、例えば、2-チオフェンカルボニトリル、2-フロニトリルなどのヘテロ原子として硫黄原子又は酸素原子を含むニトリル；2-シアノビリジン、3-シアノビリジン、4-シアノビリジン、シアノビラジン、シアノビペリジンなどのヘテロ原子として窒素原子を含むニトリル；5-シアノインドールなどの縮合複素環式ニトリルなどが含まれる。また、複素環式ニトリルには、 $R.CO-CN$ (R は複素環基を示す) で表わされる化合物、例えば、ニコチノニトリル、イソニコチノニトリルなども含まれる。

【0032】前記Rで示される脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基又は複素環基が置換基を有するニトリルには、例えば、アミノニトリル化合物、シアヒドリン化合物などが含まれる。アミノニトリル化合物としては、例えば、アミノアセトニトリル、 α -アミノプロピオニトリル、 α -アミノブチロニトリルなどの α -アミノニトリル；3-アミノプロピオニトリルなどの β -アミノニトリルなどが挙げられる。

【0033】本発明の方法は、前記シアヒドリン化合物の水和に有用である。前記シアヒドリン化合物には、 α -シアヒドリン化合物、 β -シアヒドリン化合物、 γ -シアヒドリン化合物などが含まれる。シアヒドリン化合物の炭素数は、例えば2~18、好ましくは3~12、さらに好ましくは3~8程度である。

【0034】 α -シアヒドリン化合物には、例えば、一般式(1)で表わされる化合物が含まれる。

【0035】

【化2】



【式中 R^1 、 R^2 は、同一又は異なって、水素原子又は置換基を有してもよい炭化水素基を示し、 R^1 と R^2 は隣接する炭素原子と共に環を形成してもよい。但し、 R^1 と R^2 は同時に水素原子ではない】

前記 R^1 、 R^2 で示される炭化水素基及びこの炭化水素基が有していてもよい置換基は、前記Rの項で説明した脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基及びこれらの置換基と同じである。好ましい R^1 、 R^2 には、例えば、前記Rの項で述べた炭素数1~12(好ましくは1~6)程度のアルキル基、炭素数2~12程度のアルケニル基、炭素数2~12程度のアルキニル基、炭素数3~10程度のシクロアルキル基、炭素数6~14程度のアリール基、及びベンジル、フェネチル、1-フェニルエチル、3-フェニルプロビル、4-フェニルブチル基などのC_{1~12}アラルキル基などが含まれる。 R^1 と R^2 が隣接する炭素原子と共に形成する環

としては、例えば、シクロプロビル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル環などの炭素数3~8程度のシクロアルカン環などが挙げられる。

【0036】 α -シアヒドリン化合物の代表的な例としては、例えば、ヒドロキシアセトニトリル、ラクトニトリル、アセトンシアヒドリン、2-ヒドロキシブタンニトリル、2-ヒドロキシ-4-メチルチオブタンニトリル、2-ヒドロキシ-2-メチルブタンニトリル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタンニトリル、2-ヒドロキシ-3-ブテンニトリル、2-ヒドロキシベンタンニトリル、2-ヒドロキシヘキサンニトリル、2-ヒドロキシオクタタンニトリルなどの脂肪族 α -シアヒドリン；2-ヒドロキシシクロヘキサンアセトニトリル、シクロペンタノンシアヒドリン、シクロヘキサンノンシアヒドリンなどの脂環式 α -シアヒドリン；マンデロニトリル、2-ヒドロキシ-3-フェニルブタンニトリルなどの芳香族 α -シアヒドリンなどが挙げられる。

【0037】前記 β -シアヒドリン化合物としては、例えば、3-ヒドロキシプロパンニトリル、3-ヒドロキシブタンニトリル、3-ヒドロキシヘキサンニトリル、2-ヒドロキシシクロヘキサンカルボニトリル、3-ヒドロキシ-3-フェニルプロパンニトリルなどが例示できる。 γ -シアヒドリン化合物としては、例えば、4-ヒドロキシブタンニトリル、4-ヒドロキシヘキサンニトリル、3-ヒドロキシヘキサンカルボニトリル、4-ヒドロキシ-4-フェニルブタンニトリルなどが挙げられる。

【0038】好ましいニトリルには、シアヒドリン化合物、例えば、前記式(1)で表わされる化合物などのように、ヒドロキカルボン酸を得る上で有用な α -シアヒドリン化合物などが含まれる。さらにシアヒドリン化合物のうち好ましいニトリルには、ラクトニトリル、アセトンシアヒドリン、2-ヒドロキシ-4-メチルチオブタンニトリルなどの炭素数3~8程度の脂肪族 α -シアヒドリンなどが含まれる。

【0039】なお、ニトリルが α -シアヒドリン化合物である場合には、 α -シアヒドリン化合物からシアヒドリン化水素を脱離した対応するオキソ化合物(例えば、ラクトニトリルに対するアセトアルデヒド；2-ヒドロキシ-4-メチルチオブタンニトリルに対する3-メチルチオブチルバナール)を反応系に共存させると、 α -シアヒドリン化合物の分解が抑制され、対応するヒドロキカルボン酸アミドの収率が増大する。オキソ化合物の添加量は α -シアヒドリン化合物に対して、例えば、0.1~50モル%程度、好ましくは0.5~30モル%程度、さらに好ましくは1~10モル%程度である。

【0040】ニトリルの水和反応は、例えば、ニトリル1モルに対して水0.5~200モル程度を用いて行う

ことができるが、水過剰系で行うのが好ましい。水和反応における水の使用量は、例えば、ニトリル1モルに対して1.1~100モル程度である。なお、ニトリルの溶解性および反応効率を高めるため、水和反応は、反応に悪影響を及ぼさない範囲で、系内に有機溶媒（例えば、メタノール、エタノール、イソブロパノール、アセトン、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどの水溶性有機溶媒など）を添加して行うこともできる。

【0041】前記二酸化マンガン触媒の形状は特に限定されず、粉末状、顆粒状などであってもよく、成型して用いてもよい。成型した触媒は、固定床流通反応用触媒などとして使用できる。反応温度は、例えば、20~150°C、好ましくは30~100°C程度である。反応温度が20°C未満では反応時間が長くなりやすい。反応温度が150°Cを越えると脱シアン化水素反応などの副反応が起こりやすい。反応時間は、例えば5分~20時間程度の範囲から選択できる。水和反応の反応形式は、固定床式、流動床式などのいずれであってもよい。また、反応は、回分式、流通式のいずれの方式で行うこともできる。反応で生成したカルボン酸アミドは、必要に応じて、慣用の精製方法、例えば、抽出、蒸留、再結晶、濃縮、クロマトグラフィーなどの方法により精製することができる。

【0042】本発明のカルボン酸アミドの製造方法では、再現性に優れ、高い触媒活性及び反応選択性を有するニトリル水和用二酸化マンガン触媒を用いるので、目的とするカルボン酸アミドを、工業的規模で生産効率よく安定に製造できる。本発明により得られたカルボン酸アミドは、慣用の方法、例えば加水分解反応、エステル化反応、アミド-エステル交換反応などにより、対応するカルボン酸又はカルボン酸エステルに容易に変換できる。例えば、シアンヒドリン化合物から得られるヒドロキシカルボン酸アミドは、加水分解により、対応するヒドロキシカルボン酸に誘導できると共に、アミド-エステル交換反応により対応するヒドロキシカルボン酸エステルに導くことができる。また、ヒドロキシカルボン酸エステルは、前記ヒドロキシカルボン酸のエステル化によっても製造できる。さらに、ヒドロキシカルボン酸エステルの脱水反応により、不飽和カルボン酸エステルを得ることができる。従って、本発明のカルボン酸アミドの製造方法は、カルボン酸及びカルボン酸エステル類、特に、ヒドロキシカルボン酸、ヒドロキシカルボン酸エステル及び不飽和カルボン酸エステルなどを製造する上で極めて有用である。

【0043】

【発明の効果】本発明の方法では、過マンガン酸塩に対して比較的多くの多価カルボン酸を用いて還元するので、ニトリル水和反応に対して高い触媒活性を有する二酸化マンガン触媒を再現性よく製造できる。ニトリル水和用二酸化マンガン触媒は、ニトリル水和反応に対して

高い触媒活性を有するだけでなく、高い選択性でカルボン酸アミドを製造する上で有用である。本発明のカルボン酸アミドの製造方法では、前記二酸化マンガン触媒を用いるので、ニトリルから対応するカルボン酸アミドを高い收率及び選択性で製造できる。特に、硫酸触媒を用いることなく、ニトリルの水和によりカルボン酸アミドを製造できる。

【0044】

【実施例】以下に、実施例および比較例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

実施例1

触媒調製

過マンガン酸カリウム0.0625モルを水110mlに溶解した過マンガン酸カリウム水溶液（濃度0.57モル/L）に、濃硫酸0.06モルを徐々に加えた後、30°Cに加熱した。この溶液に、シュウ酸0.125モルを水13.0mlに溶解したシュウ酸水溶液（濃度0.96モル/L）を、攪拌下、反応温度を30~35°Cに調整しながら添加した。添加終了後、加熱し、攪拌下、90°Cで3時間で熟成した。得られたスラリーを濾過し、濾液を純水で硫酸根が検出されなくなるまで洗浄し、110°Cで乾燥し、粉碎することにより、黒色の二酸化マンガン触媒（A）を得た。また、再現性を確認するため、上記と同様の操作を3回行い、二酸化マンガン触媒（B）、（C）および（D）を調製した。

【0045】水和反応

得られた二酸化マンガン触媒（A）0.1gを、攪拌機を備えた内容積50mlのガラス反応器に入れ、ラクトニトリル（LCN）水溶液29g（モル比：水/LCN=6.4）を加え、70°Cで1.5時間反応させた。そして、反応液中のLCN及びラクトアミドを高速液体クロマトグラフィーにより定量したところ、LCNの転化率87.0%、ラクトアミドの收率86.8%、ラクトアミドの選択性99.8%であった。また、二酸化マンガン触媒（B）、（C）および（D）について、上記と同様にして水和反応を行ったところ。ラクトアミドの收率は、それぞれ86.1%、86.7%及び86.7%であり、高い触媒活性を有する二酸化マンガン触媒を再現性よく得ることができた。

【0046】比較例1

触媒調製

過マンガン酸カリウム0.0625モルを水110mlに溶解した過マンガン酸カリウム水溶液（濃度0.57モル/L）を50°Cに加熱した。この水溶液に、硫酸マンガン0.047モルと水酸化カリウム0.088モルを溶解した50°Cの水溶液50mlを攪拌下で添加した後、90°Cで3時間攪拌して熟成した。得られたスラリーを濾過し、濾液を純水で硫酸根が検出されなくなるまで洗浄し、110°Cで乾燥し、粉碎することにより、黒

13

色の二酸化マンガン触媒（E）を得た。また、以上と同様の操作を3回繰り返し、二酸化マンガン触媒（F）、（G）および（H）を調製した。

【0047】水和反応

二酸化マンガン触媒（E）、（F）、（G）および（H）のそれぞれについて実施例1と同様にしてLCNの水和反応を行ったところ、ラクトアミドの収率はそれぞれ5.3%、2.2%、4.9%、および3.3%であった。

【0048】比較例2

過マンガン酸カリウム0.0625モルを水110mlに溶解した過マンガン酸カリウム水溶液（濃度0.57モル/L）を50°Cに加熱した。この水溶液に、硫酸ヒドラジン0.125モルと水250mlとの水溶液を攪拌下で添加した後、90°Cで3時間攪拌して熟成した。得られたスラリーを濾過し、濾液を純水で硫酸根が検出されなくなるまで洗浄し、110°Cで乾燥し、粉碎することにより、黒色の二酸化マンガン触媒を得た。そして、得られた二酸化マンガン触媒を用い、実施例1と同様にしてLCNの水和反応を行ったところ、ラクトアミドの収率は6.3%であった。

【0049】実施例2

シュウ酸0.125モルを水250mlに溶解したシュウ酸水溶液（濃度0.5モル/L）を用いる以外、実施例1と同様にして二酸化マンガン触媒を調製した。そして、実施例1と同様にしてLCNの水和反応を行ったところ、ラクトアミドの収率は8.2.3%であった。

【0050】実施例3

実施例1で調製した二酸化マンガン触媒（A）1.0gを、攪拌機を備えた内容積50mlのガラス反応器に入れ、2-ヒドロキシ-4-メチルチオブタンニトリル（2-ヒドロキシ-4-メチルチオブチロニトリル）水溶液30g（モル比：水/2-ヒドロキシ-4-メチルチオブタンニトリル=6.4）を加え、70°Cで1.5時間攪拌反応させた。そして、反応液中の2-ヒドロキシ-4-メチルチオブタンニトリル及び2-ヒドロキシ-4-メチルチオブタンアミド（2-ヒドロキシ-4-メチルチオブチルアミド）を高速液体クロマトグラフィーで定量したところ、2-ヒドロキシ-4-メチルチオブタンニトリルの転化率は100%、2-ヒドロキシ-4-

10

メチルチオブタンアミドの収率は99.1%、2-ヒドロキシ-4-メチルチオブタンアミドの選択率は99.1%であった。

【0051】比較例3

二酸化マンガン触媒に代えて電解マンガン（東洋ソーダ（株）製；銘柄：FM）1gを用いる以外、実施例3と同様にして2-ヒドロキシ-4-メチルチオブタンニトリルの水和反応を行ったところ、2-ヒドロキシ-4-メチルチオブタンアミドの収率は6.4%であった。

【0052】比較例4

過マンガン酸カリウム0.0625モルを水110mlに溶解した過マンgan酸カリウム水溶液（濃度0.57モル/L）に、濃硫酸0.06モルを徐々に加えた後、50°Cに加熱した。この溶液に、シュウ酸0.025モルを水250mlに溶解したシュウ酸水溶液（濃度0.1モル/L）を、攪拌下、反応温度を50~52°Cに調整しながら添加した。添加終了後、加熱し、攪拌下、90°Cで3時間で熟成した。得られたスラリーを濾過し、濾液を純水で硫酸根が検出されなくなるまで洗浄し、110°Cで乾燥し、粉碎することにより、黒色の二酸化マンガン触媒を得た。そして、得られた二酸化マンガン触媒を、実施例1と同様にしてLCNの水和反応を行ったところ、ラクトアミドの収率は39.8%であった。

【0053】比較例5

過マンgan酸カリウム0.25モルを水360mlに溶解した過マンgan酸カリウム水溶液（濃度0.69モル/L）に、濃硫酸0.2モルを徐々に加えた後、90°Cに加熱した。この溶液に、シュウ酸0.065モルを水50mlに溶解したシュウ酸水溶液（濃度1.3モル/L）を、攪拌下、反応温度を90~92°Cに調整しながら添加した。添加終了後、加熱し、攪拌下、90°Cで3時間で熟成した。得られたスラリーを濾過し、濾液を純水で硫酸根が検出されなくなるまで洗浄し、110°Cで乾燥し、粉碎することにより、黒色の二酸化マンガン触媒を得た。そして、得られた二酸化マンgan触媒を、実施例3と同様にして2-ヒドロキシ-4-メチルチオブタンニトリルの水和反応を行ったところ、2-ヒドロキシ-4-メチルチオブタンアミドの収率は53.4%であった。

20

30

40

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-024275
(43)Date of publication of application : 28.01.1997

(51)Int.Cl. B01J 23/34
B01J 37/16
C07C231/06
C07C235/06
// C07B 61/00

(21)Application number : 07-200591 (71)Applicant : DAICEL CHEM IND LTD
(22)Date of filing : 12.07.1995 (72)Inventor : MIKI KEIKO
MATSUOKA KAZUYUKI

(54) MANUFACTURE OF MANGANESE DIOXIDE CATALYST AND PREPATION OF CARBOXYLIC ACID AMIDE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prepare carboxylic acid amide by a high selection rate by using a manganese dioxide catalyst of a high catalyst activity and hydrating nitrile.

SOLUTION: When a permanganate is reduced by a polycarboxylic acid or its derivative under an acidic condition, manganese dioxide is prepared by using a water-soluble polycarboxylic acid or its salt of 0.5-5mol to permanganate of 1mol and treating at the temperature of 5-80° C. A water-soluble aliphatic polycarboxylic acid such as oxalic acid is included in the polycarboxylic acid. Carboxylic acid amide can be prepared in a high yield and high selection rate by hydrating nitrile under the presence of the manganese dioxide catalyst. An α -cyanohydrin compound such as, for example, lactonitrile, 2-hydroxy-4-methylthiobutanenitrile and the like are included in nitrile.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture approach of the manganese-dioxide catalyst which is the approach of carrying out reduction processing of the permanganate with a multiple-valued carboxylic acid or its salt, and making a manganese dioxide generating, and is processed using a water-soluble multiple-valued carboxylic acid or 0.5-10 mols of its derivative to one mol of permanganates.

[Claim 2] The manufacture approach of the manganese-dioxide catalyst according to claim 1 processed under acid conditions.

[Claim 3] The manufacture approach of a manganese-dioxide catalyst according to claim 1 that a multiple-valued carboxylic acid is a water-soluble aliphatic series multiple-valued carboxylic acid.

[Claim 4] The manufacture approach of a manganese-dioxide catalyst according to claim 1 that a water-soluble aliphatic series multiple-valued carboxylic acid is oxalic acid.

[Claim 5] The manufacture approach of the manganese-dioxide catalyst according to claim 1 using the water solution of the permanganate of the concentration of 0.2-8 mols / L, and the multiple-valued carboxylic acid of the concentration of 0.2-8 mols / L or the water solution of the derivative.

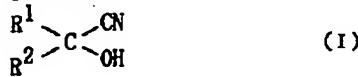
[Claim 6] The manufacture approach of the manganese-dioxide catalyst to which use the water solution of the permanganic acid alkali-metal salt of the concentration of 0.2-5 mols / L, and the water-soluble aliphatic series multiple-valued carboxylic acid of the concentration of 0.2-5 mols / L or the water solution of the salt for by the mole ratios 0.5-5 of the water-soluble aliphatic series multiple-valued carboxylic acid to a permanganic acid alkali-metal salt, or its salt, and it is made to react at the temperature of 5-80 degrees C.

[Claim 7] The manufacture approach of the carboxylic amide which hydrates nitril under existence of the catalyst of a publication in one term of claims 1-6.

[Claim 8] The manufacture approach of carboxylic amide according to claim 7 that nitril is a cyanohydrin compound.

[Claim 9] A cyanohydrin compound is a general formula (I).

[Formula 1]



A ring may be formed with the inside R1 of [type, and that R2 is the same or the carbon atom with which it differs, the hydrocarbon group which may have a hydrogen atom or a substituent is shown, and R1 and R2 adjoin. However, R1 R2 The manufacture approach of the carboxylic amide according to claim 8 which is alpha-cyanohydrin compound expressed with] which is not a hydrogen atom to coincidence.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacture approach of a useful manganese-dioxide catalyst, and the manufacture approach of the carboxylic amide using it, when manufacturing the carboxylic amide which corresponds from nitril by the hydration reaction.

[0002]

[Description of the Prior Art] The carboxylic amide which corresponds by the hydration reaction of nitril can be manufactured. This hydration reaction is an important reaction which can be used for the approach of manufacturing hydroxycarboxylic acid, hydroxycarboxylic acid ester, or unsaturated-carboxylic-acid ester via a hydroxycarboxylic acid amide from the approach of manufacturing acrylamide from acrylonitrile, and a cyanohydrin compound.

[0003] As an approach of manufacturing a carboxylic acid using the hydration reaction of nitril, the method (sulfuric-acid method) of manufacturing a carboxylic acid via the carboxylic amide generated by the hydration of nitril is learned under existence of a sulfuric-acid catalyst. However, by this sulfuric-acid method, as shown in the following type (1), in order that nitre cake acid ammonium may carry out a byproduct, a processing facility of that by-product is needed. Therefore, it is difficult to manufacture a carboxylic acid economically with high working efficiency by the sulfuric-acid method. Therefore, to develop the manufacture approach of the carboxylic amide by the hydration of nitril is desired, without using a sulfuric-acid catalyst.

[0004]



on the other hand, the catalytic activity in which the manganese dioxide was excellent to the nitril hydration reaction is shown — Bull.Chem.Jpn., and 59, 2983-2989 (1986) — and — It is indicated by Chemistry Letters, and 183-186 (1982). [for example,] In these reference, the catalytic activity of a manganese dioxide changes with methods of preparation, and is indicated that catalytic activity is lower than electrolysis manganese. Moreover, generally preparation of a manganese dioxide is difficult, and since the catalytic activity of the obtained manganese dioxide differs for every batch, needing skill special to preparing the manganese-dioxide catalyst of reproducible catalytic activity is indicated by JP,63-57535,A.

[0005] The manganese dioxide is prepared by various approaches. For example, the method of returning the manganese of 7 ** to Die Zeit SHURIFUTO FUYUA ANORUGA niche UNTO ARUGEMAINE KEMI (Zeitschrift fur anorganische und allgemeine Chemie), 309, 1-36; and 121-150 (1961) at 20-100 degrees C under neutrality — alkaline conditions according to the approach of a publication, and obtaining a manganese dioxide is indicated by JP,55-222,A. The method of heating an equivalent manganese sulfate and potassium permanganate at 80 degrees C under existence of the sodium hydroxide of an oversmall one is indicated by the U.S. Pat. No. 3366639 specification. Moreover, the manufacturing method of the manganese dioxide by the pyrolysis of manganese carbonate is indicated by the manufacturing method of the manganese dioxide by the pyrolysis of manganese nitrate, and JP,55-98146,A at JP,55-87749,A. Furthermore, the approach to which a permanganate and a divalent manganese compound are made to react at 60-150 degrees C among aqueous acids is indicated by JP,3-68447,A.

[0006] However, it is difficult to acquire the manganese-dioxide catalyst which has high catalytic activity and selectivity to a nitril hydration reaction also by these approaches with sufficient repeatability. Moreover, the catalytic activity and reaction selectivity over a nitril hydration reaction are not yet enough, either, considering a industrial viewpoint.

[0007] Furthermore, the approach of returning a permanganate by hydrazines or hydroxycarboxylic acid is indicated by JP,6-269666,A. The manganese dioxide which the approach of returning one mol of permanganates to this reference by 0.26 mols of oxalic acid as an example of a comparison was indicated, and was obtained by this approach has activity lower than the manganese-dioxide catalyst which returned by hydrazines.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, the purpose of this invention is to offer the approach that the manganese-dioxide catalyst which has high catalytic activity to a nitril hydration reaction can be manufactured with sufficient repeatability. Other purposes of this invention have high catalytic activity to a nitril hydration reaction, and are to offer the manufacture approach of a manganese-dioxide catalyst that carboxylic amide can be manufactured with high selectivity. The purpose of further others of this invention is to offer the approach that the carboxylic amide which corresponds from nitril can be manufactured with high yield and selectivity. Another purpose of this invention is to offer the approach that carboxylic amide can be manufactured by the hydration of nitril, without using a sulfuric-acid catalyst.

[0009]

[Means for Solving the Problem] this invention persons pay their attention to the approach of returning a permanganate with multiple-valued carboxylic acids, such as oxalic acid, or the salt of those. If a multiple-valued carboxylic acid or its salt is used under a specific reaction condition in case reduction processing of the permanganate is carried out by the multiple-valued carboxylic acid or its salt, as a result of considering wholeheartedly the preparation approach of the manganese-dioxide catalyst for nitril hydration The manganese-dioxide catalyst which has high catalytic activity and selectivity in a nitril hydration reaction found out being obtained with sufficient repeatability, and completed this invention.

[0010] That is, by the manufacture approach of this invention, it is the approach of carrying out reduction processing of the permanganate with a multiple-valued carboxylic acid or its salt, and making a manganese dioxide generating, and a manganese-dioxide catalyst is manufactured by processing using a water-soluble multiple-valued carboxylic acid or 0.5-10 mols of its derivative to one mol of permanganates. In this approach, reduction processing can be performed under acid conditions. Moreover, water-soluble aliphatic series multiple-valued carboxylic acids, such as oxalic acid, etc. are contained in a multiple-valued carboxylic acid. Said permanganate can be used as a water solution of the concentration of 0.2-8 mols / L, and a

multiple-valued carboxylic acid or its derivative can be used as a water solution of the concentration of 0.2-8 mols / L. The method of manufacturing a manganese-dioxide catalyst is also included in the approach of this invention by using the water solution of the permanganic acid alkali-metal salt of the concentration of 0.2-5 mols / L, and the water-soluble aliphatic series multiple-valued carboxylic acid of the concentration of 0.2-5 mols / L or the water solution of the salt by the mole ratios 0.5-5 of the water-soluble aliphatic series multiple-valued carboxylic acid to a permanganic acid alkali-metal salt, or its salt, and making it react at the temperature of 5-80 degrees C.

[0011] Said manganese-dioxide catalyst is suitable as a catalyst for nitril hydration. Therefore, by the manufacture approach of this invention, carboxylic amide is manufactured by hydrating nitril under existence of said manganese-dioxide catalyst. In this approach, nitril may be a cyanohydrin compound. In addition, among this specification, a "manganese-dioxide catalyst" does not ask the crystal structure of alpha mold, beta mold, gamma mold, delta mold, etc., but means the manganese-dioxide catalyst which is in stoichiometric in the range of MnO₂-about 1.7 MnO.

[0012],

[Embodiment of the Invention] Below, this invention is explained at a detail. Alkaline-earth-metal salt; permanganic acid ammonium, such as alkali-metal salt; permanganic acid magnesium, such as for example, a permanganic acid lithium, sodium permanganate, and potassium permanganate, calcium permanganate, permanganic acid strontium, and barium permanganate, etc. is contained in said permanganate. These permanganates may be hydrates. These permanganates are independent, or may be combined two or more kinds and may be used.

[0013] A water-soluble permanganate is contained in a desirable permanganate. Alkali-metal salts, such as the water-soluble permanganate which is a water-soluble permanganate and can separate easily especially the manganese dioxide moreover generated and the by-products (metal hydroxide etc.) generated with reduction processing, for example, potassium permanganate, sodium permanganate, and a permanganic acid lithium, etc. are desirable.

[0014] In this invention, a water-soluble multiple-valued carboxylic acid or its derivative is used as a reducing agent for carrying out reduction processing of said permanganate. As a multiple-valued carboxylic acid for carrying out reduction processing of said permanganate For example, oxalic acid, a malonic acid, a succinic acid, a succinic anhydride, a glutaric acid, A with a carbon number [of an anhydrous glutaric acid, an adipic acid, etc.] of about two to six aliphatic series saturation multiple-valued carboxylic acid; A maleic acid, Aliphatic series partial saturation multiple-valued carboxylic acids, such as a fumaric acid and an itaconic acid; Cyclohexane-1,4-dicarboxylic acid, A tetrahydrophthalic acid, tetrahydro phthalic anhydride, hexahydrophthalic acid, Alicyclic multiple-valued carboxylic acids, such as hexahydro phthalic anhydride, an anhydrous beef fat acid, and anhydrous himic acid; aromatic series multiple-valued carboxylic acids, such as a phthalic acid, phthalic anhydride, isophthalic acid, and a terephthalic acid, are mentioned. These multiple-valued carboxylic acids are independent, or they can be used, combining them two or more sorts. In addition, water-insoluble nature or a poorly soluble multiple-valued carboxylic acid (for example, aliphatic series multiple-valued carboxylic acids, such as a glutaric acid, an adipic acid, and an itaconic acid, an alicyclic multiple-valued carboxylic acid and an aromatic series multiple-valued carboxylic acid) can be used as water-soluble multiple-valued carboxylate by using it as a salt mentioned later among said multiple-valued carboxylic acids.

[0015] A water-soluble multiple-valued carboxylic acid, especially a water-soluble aliphatic series multiple-valued carboxylic acid are contained in a desirable multiple-valued carboxylic acid. Although water-soluble aliphatic series multiple-valued carboxylic acids may be partial saturation multiple-valued carboxylic acids (for example, maleic acid etc.) etc., water-soluble saturation aliphatic series multiple-valued carboxylic acids (for example, oxalic acid, a malonic acid, a succinic acid, a succinic anhydride, etc.) are used in many cases. With a carbon numbers [such as oxalic acid,] of about two to four saturation aliphatic series dicarboxylic acid is especially contained in a desirable multiple-valued carboxylic acid.

[0016] A salt, low-grade alkyl ester, etc. of the various compounds which make a multiple-valued carboxylic acid generate by reduction down stream processing, especially a multiple-valued carboxylic acid are contained in the derivative of a multiple-valued carboxylic acid. As a salt of said multiple-valued carboxylic acid, for example A lithium, sodium, Alkaline-earth-metal salts, such as alkali-metal salts, such as a potassium, calcium, and magnesium, A salt with inorganic bases, such as ammonium salt, dimethylamine, a trimethylamine, Organic amines, such as triethylamine, a pyridine, and a morpholine, ethanolamine, A salt with organic bases, such as alkanolamines, such as diethanolamine and triethanolamine, etc. is mentioned. As low-grade alkyl ester For example, C 1-4, such as methyl ester and ethyl ester Alkyl ester (it is especially C 1-2 alkyl ester) is mentioned. Low-grade alkyl ester may be half-ester like the monoalkyl ester of a multiple-valued carboxylic acid. the derivative of these multiple-valued carboxylic acids — a kind — or two or more sorts can use it, mixing, and you may use together with said multiple-valued carboxylic acid of isolation. A water-soluble multiple-valued carboxylic-acid derivative and multiple-valued carboxylate (for example, multiple-valued carboxylate, multiple-valued carboxylic acid methyl ester, etc.) (for example, an alkali-metal salt, a salt with an organic base, etc.) without making especially a water-insoluble object generate are contained in the derivative of a desirable multiple-valued carboxylic acid.

[0017] In a desirable multiple-valued carboxylic acid or its derivative, especially Oxalic acid or its derivative [for example, anhydrous oxalic acid, oxalic acid dihydrate, Ammonium salt (for example, an ammonium oxalate, oxalic acid hydrogen ammonium, etc.), an alkali-metal salt (for example, an oxalic acid lithium and an oxalic acid hydrogen lithium —) A potassium oxalate, a potassium hydrogen oxalate, a sodium oxalate, oxalic acid hydrogen sodium, etc., A salt (for example, salt with amines, such as dimethylamine, diethylamine, and ethanolamine) with an organic base and water-soluble low-grade alkyl ester] (for example, oxalic acid dimethyl etc.) are contained. Oxalic acid or its derivative is used as oxalic acid or its hydrate, and an oxalate in many cases.

[0018] A permanganate, and a multiple-valued carboxylic acid or its derivative is usually used as a water solution, respectively. As for the concentration of said component in a water solution, it is desirable that it is high concentration as much as possible in the range which can dissolve said component. the range which does not spoil the activity of the manganese dioxide which generates the concentration of the concentration of the permanganate in a water solution and a multiple-valued carboxylic acid, or its derivative, workability, etc. — it can choose — for example, — respectively — 0.2-8mol/L (for example, 0.2-5mol/L) — desirable — 0.2-3mol/L — it is about 0.3-1.5 mols / L still more preferably. The specific surface area of the manganese dioxide generated as the concentration of the concentration of the permanganate in a water solution, a multiple-valued carboxylic acid, or its salt is under 0.2 mols / L may decrease, and activity may fall.

[0019] Comparatively many multiple-valued carboxylic acids are used for the special feature of this invention to a permanganate, and it is in the point of making the catalytic activity in a nitril hydration reaction, and the manganese-dioxide catalyst for nitril hydration with high selectivity generating. That is, the 0.5 mols or more (for example, 0.5-10 mols) of the 0.6-5 mols (for example, 0.6-4 mols) of the amount of the multiple-valued carboxylic acid used are 0.8-3-mol (for example, 0.8-1.5 mols) extent still more preferably preferably to one mol of permanganates, and it is about 0.5-5 mols in many cases. Probably because a reduction reaction does not advance smoothly that the amount of the multiple-valued carboxylic acid used to one mol of permanganates is less than 0.5 mols, the yield and catalytic activity of a manganese dioxide fall greatly. In addition, when the amount of the

multiple-valued carboxylic acid used is superfluous, a reduction reaction may advance too much, divalent manganese oxide may generate, and activity may fall.

[0020] In reduction processing of a permanganate, divalent manganese salt may be used together with said multiple-valued carboxylic acid or its salt. By using divalent manganese salt together, the amount of the multiple-valued carboxylic acid used can be reduced. Organic-acid salts, such as inorganic-acid salt; manganese acetate, such as a manganese sulfate, manganese nitrate, a manganese chloride, phosphoric-acid manganese, and manganese carbonate, cyanic-acid manganese, thiocyanic acid manganese, and sulfonic-acid manganese, are contained in said divalent manganese salt. Manganese salt divalent [these] may be a hydrate, divalent manganese salt — a kind — or two or more sorts can use it, mixing. Inorganic-acid salts and these hydrates, such as a manganese sulfate, manganese nitrate, and a manganese chloride, are contained in desirable divalent manganese salt. The amount of the divalent manganese salt used can be chosen in the range in which the reduction reaction of a permanganate is not spoiled, for example, is about 0.05-5 mols preferably 0.01-10 mols to one mol of permanganates.

[0021] Reduction processing of a permanganate is usually performed by the liquid phase system. As a solvent, an aquosity medium, especially water are usually used. Although the reaction (reduction processing) with a permanganate, a multiple-valued carboxylic acid, or its derivative can be performed in the acid - basic large range, if a manganese dioxide is made to generate in a basic field, catalytic activity will tend to fall. Therefore, it is desirable acidity - a neutral region (for example, eight or less pH), and to perform especially said reduction processing in a with a pH of four or less acid field (for example, with a pH of two or less strong acid nature field). When carrying out reduction processing under acid conditions, acidity or alkalinity is usually adjusted to an acid field using an acid (for example, inorganic acids, such as a sulfuric acid, a nitric acid, a hydrochloric acid, and a phosphoric acid; organic acids, such as an acetic acid, a trichloroacetic acid, trifluoroacetic acid, a propionic acid, methansulfonic acid, and p-toluenesulfonic acid), a desirable acid — an inorganic acid (mineral acid) — a sulfuric acid etc. is especially contained.

[0022] The reaction (reduction processing) with a permanganate, a multiple-valued carboxylic acid, or its derivative can be performed in reaction effectiveness and the temperature requirement which does not spoil the activity of the manganese dioxide to generate, for example, can be preferably performed the processing temperature of 5-80 degrees C with 15-75-degree-C (for example, 20-70 degrees C) extent. If reduction processing takes long duration to reaction temperature with a reactant fall and it exceeds 80 degrees C at less than 5 degrees C, probably because it will be based on too much advance of a reduction reaction, divalent manganese oxide carries out a byproduct, or surface area decreases and the catalytic activity of a manganese dioxide tends to fall. Reaction time can be suitably chosen from the range of 5 minutes - about 20 hours.

[0023] After reaction termination, in order to stabilize a catalyst, riping is desirable. This aging is temperature [a little] higher than reaction temperature, and can be performed for several minutes to several hours. Aging can be performed for 10 minutes to about 12 hours at the temperature of for example, 10-150-degree-C (preferably 50-120 degrees C) extent. It may dissociate from reaction mixed liquor by approaches, such as filtration, or it may rinse and dry, and the generated manganese-dioxide catalyst may be refined, and may be used for a nitril hydration reaction.

[0024] Thus, the acquired manganese-dioxide catalyst is suitable as a catalyst for nitril hydration for manufacturing the carboxylic amide which corresponds by the hydration of nitril. In the manufacture approach of the carboxylic amide of this invention, especially the nitril used as a reaction component is not restricted, but can be chosen from the compound of the large range. typical nitril — formula RCN or — $RCOCN$ It can express (R may show an aliphatic hydrocarbon radical, an alicyclic hydrocarbon radical, an aromatic hydrocarbon radical, or a heterocycle radical among a formula, and these radicals may have the substituent further). The poly nitril is contained in nitril. That is, said aliphatic hydrocarbon radical, an alicyclic hydrocarbon radical, an aromatic hydrocarbon radical, or a heterocycle radical may be the polyad not only the radical of monovalence but more than bivalence.

[0025] On said aliphatic hydrocarbon radical, a saturated hydrocarbon radical and an unsaturated hydrocarbon radical, For example, methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, isobutyl, The alkyl group of one to carbon number 12 (preferably 1-6) extent, such as s-butyl, t-butyl, pentyl, hexyl, octyl, and DESHIRU; Vinyl, A with a carbon numbers [, such as an allyl compound, 1-propenyl, isopropenyl, and 2-butenyl,] of about two to 12 alkenyl radical; with a carbon numbers [, such as ethynyl and 2-propynyl,] of about two to 12 alkynyl group; a with a carbon number of about two to 12 alkylene group, etc. are contained.

[0026] A with a carbon numbers [, such as cyclo propyl, cyclo butyl, cyclopentyl, cyclohexyl, and cyclo octyl,] of about three to ten cycloalkyl radical, the cyclo alkylene group corresponding to these, etc. are contained in an alicyclic hydrocarbon radical, and a with a carbon numbers [, such as phenyl and naphthyl,] of about six to 14 aryl group, the arylene radical corresponding to these, etc. can be illustrated as an aromatic hydrocarbon radical on it, for example.

[0027] The heterocycle radical which contains at least one atom chosen from the nitrogen atom, the oxygen atom, and the sulfur atom as a hetero atom as a heterocycle radical, for example is contained. Heterocycle radicals may be any of an aromaticity heterocycle radical, a non-aromaticity heterocycle radical, and a condensation heterocycle radical. As a heterocycle radical, a furil, thiényl, pyrrolyl, pyrrolidiny, pyridyl, pyrazinyl one, pyrimidiny, pilus DAJINIRU, piperidino, morpholino, mol HORINIRU, a quinolyl radical; etc. can be illustrated, for example.

[0028] These radicals shown by said R may have substituents, such as a halogen atom, hydroxyl, an alkyl group, an aryl group, an alkoxy group, an aryloxy group, a sulphydryl group, an alkylthio group, an aryl thio radical, a carboxyl group, an ester group, an acyl group, an amino group, monochrome or a JI permutation amino group, and a nitro group, further according to the class. The number of a substituent is one to about four.

[0029] Saturation or unsaturated nitrile (the saturation dinitrile, such as saturation mono-nitril; MARONI toyl, such as the acetonitrile, propionitrile, butyronitrile, isobutyronitrile, valeronitrile, and iso valeronitrile, and an adiponitrile; the unsaturated nitrile, such as acrylonitrile, a methacrylonitrile, vinylaceto nitrile, and croton nitril) of carbon numbers 2-6 etc. is contained in aliphatic series nitril. The compound expressed with $RCOCN(s)$ (R is the same as the above), such as PIRUBO nitril, is also contained in aliphatic series nitril.

[0030] The nitril (cyclopentane carbonitrile, cyclohexane carbonitrile, etc.) of carbon numbers 4-10 etc. is contained in alicyclic nitril, aromatic series nitril — for example, aromatic series, such as a benzonitrile, o-, m- and p-chlorobenzo nitril, o-, m- and p-fluorobenzo nitril, o-, m- and p-nitrobenzo nitril, o-, m- and p-torr benzonitrile, 2, 4-dichloro benzonitrile, ANISO nitril, alpha-naphth nitril, and beta-naphth nitril, — mono — aromatic series dinitrile, such as nitril; phthalonitrile, isophthalonitrile, and tele phthalonitrile, etc. is contained. The nitril which has aralkyl radicals, such as phenylacetonitrile, p-hydroxyphenyl acetonitrile, and p-methoxyphenyl acetonitrile, is also contained in aromatic series nitril.

[0031] The nitril compound which has a heterocycle radical including 5 or 6 membered-rings which contain in heterocycle type nitril at least one atom chosen from the nitrogen atom, the oxygen atom, and the sulfur atom as a hetero atom, For example, the nitril; 2-cyano pyridine which contains a sulfur atom or an oxygen atom as hetero atoms, such as 2-thiophene carbonitrile and 2-FURONI toyl, Condensation heterocycle type nitril, such as a nitril; 5-cyano indole which contains a nitrogen atom as hetero atoms, such as 3-cyano pyridine, 4-cyano pyridine, cyano pyrazine, and a cyano piperidine, etc. is contained. Moreover, the

compound expressed with $RCO\text{CN}$ (R shows a heterocycle radical), for example, NIKOCHINO nitril, ISONIKO chino nitril, etc. are contained in heterocycle type nitril.

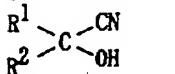
[0032] For example, an amino nitril compound, a cyanohydrin compound, etc. are contained in the nitril by which the aliphatic hydrocarbon radical shown by said R, an alicyclic hydrocarbon radical, an aromatic hydrocarbon radical, or a heterocycle radical has a substituent. As an amino nitril compound, beta-amino nitril, such as alpha-amino nitril; 3-amino propionitriles, such as an amino acetonitrile, alpha-amino propionitrile, and alpha-amino butyronitrile, etc. is mentioned, for example.

[0033] The approach of this invention is useful to the hydration of said cyanohydrin compound. alpha-cyanohydrin compound, beta-cyanohydrin compound, gamma-cyanohydrin compound, etc. are contained in said cyanohydrin compound. the carbon number of a cyanohydrin compound — 2-18 — desirable — 3-12 — it is three to about eight still more preferably. [for example,]

[0034] The compound expressed with a general formula (I) is contained in alpha-cyanohydrin compound.

[0035]

[Formula 2]



(I)

A ring may be formed with the inside R1 of [type, and that R2 is the same or the carbon atom with which it differs, the hydrocarbon group which may have a hydrogen atom or a substituent is shown, and R1 and R2 adjoin. However, R1, R2] which is not a hydrogen atom at coincidence

Said R1 and R2 The substituent which the hydrocarbon group shown and this hydrocarbon group may have is the same as the aliphatic hydrocarbon radical explained by the term of said R, an alicyclic hydrocarbon radical, aromatic hydrocarbon radicals, and these substituents. desirable R1 and R2 **** — for example, the alkyl group of one to carbon number 12 (preferably 1-6) extent stated by the term of said R — A with a carbon number of about two to 12 alkenyl radical, a with a carbon number of about two to 12 alkynyl group. C7-10 aralkyl radicals, such as a with a carbon number of about three to ten cycloalkyl radical, a with a carbon number of about six to 14 aryl group and benzyl, phenethyl, 1-phenylethyl, 3-phenylpropyl, and 4-phenyl butyl, etc. are contained. R1 R2 As a ring formed with an adjoining carbon atom, a with a carbon numbers [, such as cyclo propyl, cyclo butyl, cyclopentyl, cyclohexyl, cycloheptyl one and a cyclo octyl ring,] of about three to eight cycloalkane ring etc. is mentioned, for example.

[0036] As a typical example of alpha-cyanohydrin compound For example, a hydroxy acetonitrile, lactonitrile, acetone cyanhydrin, 2-hydroxy butanenitrile, 2-hydroxy-4-methylthio butanenitrile, 2-hydroxy-2-methyl butanenitrile, 2-hydroxy-3-methyl butanenitrile, 2-hydroxy-3-butene nitril, 2-hydroxy pentane nitril, Aliphatic series alpha-cyanohydrin; 2-hydroxy-cyclohexane acetonitriles, such as 2-hydroxy hexane nitril and 2-hydroxy octane nitril, Alicyclic alpha-cyanohydrins, such as cyclopentanone cyanhydrin and cyclohexanone cyanhydrin; aromatic series alpha-cyanohydrins, such as MANDERO nitril and 2-hydroxy-3-phenyl butanenitrile, etc. are mentioned.

[0037] As the aforementioned beta-cyanohydrin compound, 3-hydroxy propane nitril, 3-hydroxy butanenitrile, 3-hydroxy hexane nitril, 2-hydroxy cyclohexane carbonitrile, 3-hydroxy-3-phenyl propane nitril, etc. can be illustrated, for example. As a gamma-cyanohydrin compound, 4-hydroxy butanenitrile, 4-hydroxy hexane nitril, 3-hydroxy hexane carbonitrile, 4-hydroxy-4-phenyl butanenitrile, etc. are mentioned, for example.

[0038] alpha-cyanohydrin compound useful like a cyanohydrin compound, for example, the compound expressed with said formula (I), when obtaining hydroxycarboxylic acid etc. is contained in desirable nitril. Furthermore, with a carbon numbers [, such as lactonitrile, acetone cyanhydrin, and 2-hydroxy-4-methylthio butanenitrile,] of about three to eight aliphatic series alpha-cyanohydrin etc. is contained in desirable nitril among cyanohydrin compounds.

[0039] In addition, if the corresponding oxo compound (for example, 3-methylthio propanoate to the acetaldehyde; 2-hydroxy-4-methylthio butanenitrile to lactonitrile) desorbed from the hydrogen cyanide is made to live together in the system of reaction from alpha-cyanohydrin compound when nitril is alpha-cyanohydrin compound, disassembly of alpha-cyanohydrin compound will be controlled and the yield of a corresponding hydroxycarboxylic acid amide will increase. the addition of an oxo compound — alpha-cyanohydrin compound — receiving — for example, about 0.1-50 mol % — desirable — about 0.5-30 mol % — it is about 1-10 mol % still more preferably.

[0040] Although the hydration reaction of nitril can be performed using about 0.5-200 mols of water to one mol of nitril, it is desirable to carry out by the overwater system. The amount of the water used in a hydration reaction is about 1.1-100 mols to one mol of nitril. In addition, since the solubility of nitril and reaction effectiveness are raised, a hydration reaction is the range which does not have a bad influence on a reaction, in a system, can add organic solvents (for example, water-soluble organic solvents, such as a methanol, ethanol, isopropanol, an acetone, a tetrahydrofuran, and dioxane etc.), and can also perform them.

[0041] Especially the configuration of said manganese-dioxide catalyst is not limited, but may be powder, granularity, etc., and may be cast and used. The cast catalyst can be used as a catalyst for a fixed-bed circulation reaction etc. 20-150 degrees C of reaction temperature are about 30-100 degrees C preferably, for example. At less than 20 degrees C, reaction time tends to become [reaction temperature] long. If reaction temperature exceeds 150 degrees C, side reaction, such as a dehydrogen-cyanide reaction, will tend to occur. Reaction time can be chosen from the range of 5 minutes — about 20 hours. The reaction formats of a hydration reaction may be any, such as a fixed-bed type and a fluidized bed. Moreover, which method of a batch process and a circulation type can also perform a reaction. The carboxylic amide generated at the reaction can be refined if needed by approaches, such as the purification approach of common use, for example, an extract, distillation, recrystallization, concentration, and a chromatography.

[0042] By the manufacture approach of the carboxylic amide of this invention, it excels in repeatability, and since the manganese-dioxide catalyst for nitril hydration which has high catalytic activity and reaction selectivity is used, the target carboxylic amide can be manufactured with sufficient productive efficiency to stability on a scale of industrial. The carboxylic amide obtained by this invention is easily convertible for a corresponding carboxylic acid or carboxylate with the approach of common use, for example, a hydrolysis reaction, an esterification reaction, an amide-ester exchange reaction, etc. For example, the hydroxycarboxylic acid amide obtained from a cyanohydrin compound can be led to the hydroxycarboxylic acid ester which corresponds by the amide-ester exchange reaction while being able to guide it to corresponding hydroxycarboxylic acid by hydrolysis. Moreover, hydroxycarboxylic acid ester can be manufactured also according to esterification of said hydroxycarboxylic acid. Furthermore, unsaturated-carboxylic-acid ester can be obtained by the dehydration of hydroxycarboxylic acid ester. Therefore, the manufacture approach of the carboxylic amide of this invention is very useful when manufacturing hydroxycarboxylic acid, hydroxycarboxylic acid ester, unsaturated-carboxylic-acid ester, etc. especially, a carboxylic acid and

carboxylate, and.

[0043]

[Effect of the Invention] By the approach of this invention, since it returns using comparatively many multiple-valued carboxylic acids to a permanganate, the manganese-dioxide catalyst which has high catalytic activity to a nitril hydration reaction can be manufactured with sufficient repeatability. The manganese-dioxide catalyst for nitril hydration is useful when manufacturing carboxylic amide with high selectivity to a nitril hydration reaction it not only having high catalytic activity, but. By the manufacture approach of the carboxylic amide of this invention, since said manganese-dioxide catalyst is used, the carboxylic amide which corresponds from nitril can be manufactured with high yield and selectivity. Carboxylic amide can be manufactured by the hydration of nitril, without using a sulfuric-acid catalyst especially.

[0044]

[Example] This invention is not limited by these examples although this invention is explained more below at a detail based on an example and the example of a comparison.

After adding 0.06 mols of concentrated sulfuric acid to the potassium permanganate water solution (concentration 0.57mol/L) which dissolved 0.0625 mols of example 1 catalyst preparation potassium permanganate in 110ml of water gradually, it heated at 30 degrees C. It added in this solution, having adjusted the oxalic acid water solution (concentration 0.96mol/L) which dissolved 0.125 mols of oxalic acid in 130ml of water to the bottom of churning, and adjusting reaction temperature to 30-35 degrees C. It heated and riped at 90 degrees C under churning in 3 hours after addition termination. The black manganese-dioxide catalyst (A) was acquired by filtering the obtained slurry, washing filter residue until a sulfuric-acid root is no longer detected by pure water, and drying and grinding at 110 degrees C. Moreover, in order to check repeatability, the same actuation as the above was performed 3 times, and a manganese-dioxide catalyst (B), (C), and (D) were prepared.

[0045] hydration reaction profit — **** manganese-dioxide (catalyst A) 0.1g was put into the glass reactor of 50ml of content volume equipped with the agitator, 29g (mole ratio: water / LCN=64) of lactonitrile (LCN) water solutions was added, and it was made to react at 70 degrees C for 1.5 hours And when the quantum of LCN and the RAKUTO amide in reaction mixture was carried out with high performance chromatography, they were 87.0% of invert ratios of LCN, 86.8% of yield of a RAKUTO amide, and 99.8% of selectivity of a RAKUTO amide. Moreover, the place which performed the hydration reaction like the above about a manganese-dioxide catalyst (B), (C), and (D). The yield of a RAKUTO amide is 86.1%, 86.7%, and 86.7%, respectively, and was able to acquire the manganese-dioxide catalyst which has high catalytic activity with sufficient repeatability.

[0046] The potassium permanganate water solution (concentration 0.57mol/L) which dissolved 0.0625 mols of example of comparison 1 catalyst preparation potassium permanganate in 110ml of water was heated at 50 degrees C. After adding under churning 50ml of 50-degree C water solutions which dissolved 0.047 mols of manganese sulfates, and 0.088 mols of potassium hydroxides in this water solution, at 90 degrees C, it agitated for 3 hours and riped. The black manganese-dioxide catalyst (E) was acquired by filtering the obtained slurry, washing filter residue until a sulfuric-acid root is no longer detected by pure water, and drying and grinding at 110 degrees C. Moreover, the same actuation as the above was repeated 3 times, and a manganese-dioxide catalyst (F), (G), and (H) were prepared.

[0047] When the hydration reaction of LCN was performed like the example 1 about each of a hydration reaction manganese-dioxide catalyst (E), (F), (G), and (H), the yield of a RAKUTO amide was 5.3%, 2.2%, 4.9%, and 3.3%, respectively.

[0048] The potassium permanganate water solution (concentration 0.57mol/L) which dissolved 0.0625 mols of example of comparison 2 potassium permanganate in 110ml of water was heated at 50 degrees C. After adding a 0.125 mols of hydrazine sulfate, and 250ml [of water] water solution under churning in this water solution, at 90 degrees C, it agitated in it for 3 hours, and riped in it. The black manganese-dioxide catalyst was acquired by filtering the obtained slurry, washing filter residue until a sulfuric-acid root is no longer detected by pure water, and drying and grinding at 110 degrees C. And when the hydration reaction of LCN was performed like the example 1 using the acquired manganese-dioxide catalyst, the yield of a RAKUTO amide was 63%.

[0049] The manganese-dioxide catalyst was prepared like the example 1 except using the oxalic acid water solution (concentration 0.5mol/L) which dissolved 0.125 mols of example 2 oxalic acid in 250ml of water. And when the hydration reaction of LCN was performed like the example 1, the yield of a RAKUTO amide was 82.3%.

[0050] Manganese-dioxide (catalyst A) 1.0g prepared in the example 3 example 1 was put into the glass reactor of 50ml of content volume equipped with the agitator, 30g (mole ratio: water / 2-hydroxy-4-methylthio butanenitrile =64) of 2-hydroxy-4-methylthio butanenitrile (2-hydroxy-4-methylthio butyronitrile) water solutions was added, and the churning reaction was carried out at 70 degrees C for 1.5 hours. And when the quantum of the 2-hydroxy-4-methylthio butanenitrile in reaction mixture and the 2-hydroxy-4-methylthio butaneamide (2-hydroxy-4-methylthio butyl amide) was carried out with the high speed liquid chromatography, the invert ratio of 2-hydroxy-4-methylthio butanenitrile was [the selectivity of 2-hydroxy-4-methylthio butaneamide of the yield of 2-hydroxy-4-methylthio butaneamide] 99.1% 99.1% 100%.

[0051] Except replacing with an example of comparison 3 manganese-dioxide catalyst, and using electrolysis manganese (product made from Oriental Soda; brand : FM) 1g, when the hydration reaction of 2-hydroxy-4-methylthio butanenitrile was performed like the example 3, the yield of 2-hydroxy-4-methylthio butaneamide was 64%.

[0052] After adding 0.06 mols of concentrated sulfuric acid to the potassium permanganate water solution (concentration 0.57mol/L) which dissolved 0.0625 mols of example of comparison 4 potassium permanganate in 110ml of water gradually, it heated at 50 degrees C. It added in this solution, having adjusted the oxalic acid water solution (concentration 0.1mol/L) which dissolved 0.025 mols of oxalic acid in 250ml of water to the bottom of churning, and adjusting reaction temperature to 50-52 degrees C. It heated and riped at 90 degrees C under churning in 3 hours after addition termination. The black manganese-dioxide catalyst was acquired by filtering the obtained slurry, washing filter residue until a sulfuric-acid root is no longer detected by pure water, and drying and grinding at 110 degrees C. And when the hydration reaction of LCN was performed for the acquired manganese-dioxide catalyst like the example 1, the yield of a RAKUTO amide was 39.8%.

[0053] After adding 0.2 mols of concentrated sulfuric acid to the potassium permanganate water solution (concentration 0.69mol/L) which dissolved 0.25 mols of example of comparison 5 potassium permanganate in 360ml of water gradually, it heated at 90 degrees C. It added in this solution, having adjusted the oxalic acid water solution (concentration 1.3mol/L) which dissolved 0.065 mols of oxalic acid in 50ml of water to the bottom of churning, and adjusting reaction temperature to 90-92 degrees C. It heated and riped at 90 degrees C under churning in 3 hours after addition termination. The black manganese-dioxide catalyst was acquired by filtering the obtained slurry, washing filter residue until a sulfuric-acid root is no longer detected by pure water, and drying and grinding at 110 degrees C. And when the hydration reaction of 2-hydroxy-4-methylthio butanenitrile was performed for the acquired manganese-dioxide catalyst like the example 3, the yield of 2-hydroxy-4-methylthio butaneamide was 53.4%.